

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **59133235 A**

(43) Date of publication of application: 31 . 07 . 84

(51) Int. Cl.

C08K 9/00

(21) Application number: 58007381

(22) Date of filing: 21 . 01 . 83

(71) Applicant: **KANEBO LTD KANTO KAGAKU KK**

(72) Inventor: **HAGIWARA ZENJI
HOSHINO SHIGETAKA
ISHINO HIROO
NOHARA SABURO
TAGAWA KENICHI
YAMANAKA TAKAO**

**(54) ZEOLITE PARTICLE-CONTAINING POLYMER
AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: The titled polymer having a bactericidal action, undergoing little change in properties, and being applicable to a wide variety of polymers, comprising an organic polymer and solid zeolite particles carrying bactericidal metallic ions.

CONSTITUTION: A zeolite particle-containing polymer comprising solid zeolite particles (those comprising A-,

X-, or Y-zeolite or mordenite having a specific surface area $>150\text{m}^2/\text{g}$ and an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio 2/14) and an organic polymer (e.g., PE, PP, or PVA), wherein at least part of said solid zeolite particles carry bactericidal metallic ions (silver, copper, or zinc). When used in a liquid containing various metals or in water, ions Ag^+ , Cu^{2+} , or Zn^{2+} are held stably in the zeolite matrix for a long time and the bactericidal action can be sustained over a long period.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-133235

SubInt. Cl.³
C 08 K 9/00

識別記号
CAG

庁内整理番号
7342-4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月31日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 14 頁)

ゼオライト粒子含有高分子体及びその製造方法

⑭ 特 願 昭58-7361
⑮ 出 願 昭58(1983)1月21日
⑯ 発 明 者 萩原善次
草津市橋岡町3番地の2
⑰ 発 明 者 星野重孝
草加市新善町186番地
⑱ 発 明 者 石野博夫
埼玉県北葛飾郡松伏町松伏3833
番地の15
⑲ 発 明 者 野原三郎

西宮市高座町13番10号
⑳ 発 明 者 田川憲一
大阪市城東区鷺野西5丁目12番
6号
㉑ 発 明 者 山中敬雄
豊中市緑丘1丁目23番5号
㉒ 出 願 人 鐘紡株式会社
東京都墨田区墨田5丁目17番4
号
㉓ 出 願 人 関東化学株式会社
東京都中央区日本橋本町三丁目
七番地
㉔ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ゼオライト粒子含有高分子体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなり、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも一部が発酵作用を有する金属イオンを保持していることを特徴とするゼオライト粒子含有高分子体。
- (2) ゼオライト系固体粒子が150 mg/g 以上の比表面積及び1.4以下の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する特許請求の範囲第1項記載の高分子体。
- (3) ゼオライト系固体粒子がA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト又はモルデナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載の高分子体。
- (4) ゼオライト系固体粒子のイオン交換可能な部分に発酵作用を有する金属イオンが保持さ

れている特許請求の範囲第1項記載の高分子体。

- (5) 発酵作用を有する金属イオンが銀、銅、亜鉛から成る群より選ばれる、または2種以上の金属イオンである特許請求の範囲第1項記載の高分子体。
- (6) ゼオライト系固体粒子の含有量が0.01～50重量% (無水ゼオライト基準) である特許請求の範囲第1項記載の高分子体。
- (7) 発酵作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を、有機高分子体の成型以前の任意の段階で該有機高分子体に加混合することを特徴とするゼオライト粒子含有高分子体の製造方法。
- (8) ゼオライト系固体粒子を含有してなる有機高分子体を成型した後、発酵作用を有する金属の水溶性塩類の溶液で処理して、ゼオライト系固体粒子の少なくとも一部に該金属イオンを保持せしめることを特徴とするゼオライト粒子含有高分子体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は殺菌作用を有するゼオライト固体粒子と有機高分子体とからなるゼオライト粒子含有高分子体及びその製造方法に関する。

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオン等が抗菌性を有することは古くより知られており、例えば銀イオンは硝酸銀の溶液の形態で消毒剤や殺菌剤として広く利用されてきた。しかしながら溶液状では取扱いの面で不便があり、また用途の点でも限定される欠点がある。そこで金属イオンを高分子体に保持させるならばかかる欠点が少なく広い分野での利用を期待することができる。従来、金属イオンを高分子体に保持させる方法として種々の方法が提案されており、例えば金属の細線や粉末を高分子に接合または添加する方法、あるいは金属の化合物を高分子に含有せしめる方法などが知られている。しかしながら金属そのものを利用する方法は金属の比重やヤング率が通常の高分子体よりも著るしく高いため、高分子とのなじみが悪いという欠点がある。

目的は殺菌作用を有する粒子含有高分子体及びその製造方法を提供するにあり、さらに詳しくは殺菌作用を有する金属イオンを含有し、物性変化が少く、広範囲の高分子に適用可能な粒子含有高分子体及びその製造方法を提供するにある。

すなわち、本発明の目的は、ゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなり、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも一部が殺菌作用を有する金属イオンを保持していることを特徴とするゼオライト粒子含有高分子体である。また、本発明は該高分子体を得る製造方法をも提供するものであつて、その第1の方法は、殺菌作用を有する金属イオンを保持するゼオライト系固体粒子を、有機高分子体の成型以前の任意の段階で該有機高分子体に添加混合することを特徴とするものであり、第2の方法はゼオライト系固体粒子を含有してなる有機高分子体を成型した後、殺菌作用を有する金属の水溶性塩類の溶液で処理して、ゼオライト系固体粒子の少なくとも

一部に該金属イオンを保持せしめることを特徴とする。

あり、また比較的多数を必要とするため重量が増えかつコスト高となる。一方、金属の化合物を利用する方法では該化合物が高分子へ及ぼす影響が大きくて利用できる範囲が著るしく限定されるか、そうでない場合でも金属イオンが高分子に単に含有又は付着されているにすぎないため、使用中の脱落が多く、殺菌効果の持続性に問題がある。かかる欠点の少ない方法として、イオン交換能又は錯体形成能を有する有機官能基を高分子に含有させ、該有機官能基に金属イオンを保持させる方法が提案されている。しかしながらこの方法においても該有機官能基と高分子との相互作用が無視できず、有機官能基を高分子鎖内へ導入するにしろ、あるいは有機官能基含有化合物を高分子へ添加するにせよ、高分子の著るしい物性変化を避けるためには、高分子の種類および有機官能基の種類と数が極めて狭い範囲のものとならざるを得ない。

本発明者らは上記の欠点を改良すべく鋭意研究の結果本発明を完成するに至つた。本発明の

1 部に該金属イオンを保持せしめることを特徴とする。

本発明において殺菌効果を有するゼオライト系固体粒子とは、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に殺菌効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上を保持しているものである。殺菌効果のある金属イオンの好適例として Ag, Cu, Zn が挙げられる。従つて上記目的に対して殺菌性のある上記金属の単独または混合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al_2O_3 を基質として XM_nO で表わされる。 $YSiO_2 \cdot 2H_2O$ で表わされる。M はイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価～2価の金属であり、Y はその原子価に対応する。一方XおよびYはそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、又は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び網孔径、比表面積などの

異なる多くの種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒子の比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ (無水ゼオライト基準) 以上であつて、ゼオライト組成成分の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 1.4 以下好ましくは 1.1 以下でなければならない。

本発明で使用する殺菌力を有する金属など例えば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の蓄蔵は、本発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固相相に保持させることが可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 1.4 以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な殺菌作用を達成する目的物が得られないことが判つた。これは、効果を発揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの絶対量が不足するためであると考えられる。

経済的にみても安価であり得策である。この意味からも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 1.4 以下でなければならない。

本発明で使用する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.4 以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナリシン (Analcime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.6 \sim 5.6$)、チャバサイト (Chabazite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ および $6.4 \sim 7.6$)、クリノプチロライト (Clinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト (Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$)、ファウジャサイト (Faujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト (mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$)、フィリップサイト (Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$) 等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしては A-型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.6 \sim 2.4$)、X-型ゼオライト

つまり、ゼオライトの親水性の値、交換容量、アクセシビリティなどの物理化学的性質に相関するものと考えられる。

従つて、モレキュラーシーブとして知られている $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなゼオライトは、本願発明において全く不適当である。

また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 1.4 以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを均一に保持させることが可能であり、このためにかかるゼオライトを用いることにより初めて十分な殺菌効果が得られることが判つた。加えて、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 1.4 を超えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は SiO_2 の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.4$ の天然または合成ゼオライトは本発明物の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点とみても充分に使用可能であり、また

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$)、Y-型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \sim 6$)、モルデナイト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 10$) 等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成の A-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

ゼオライトの形状は粉末粒子状が好ましく、粒子径は用途に応じて適宜選べばよい。厚みのある成型体は、例えば各種容器、パイプ、粒状体あるいは太デニールの繊維等へ適用する場合は数ミクロン～数10ミクロンあるいは数100ミクロン以上でよく、一方細デニールの繊維やフィルムに成型する場合は粒子径が小さい方が好ましく、例えば衣料用繊維の場合は5ミクロン以下、特に2ミクロン以下であることが望ましい。

本発明において用いられる有機高分子体とは合成あるいは半合成の有機高分子であつて特に

限定されるものではない。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、ABS樹脂、アクリル樹脂、ふつ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの熱可塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性合成高分子、レーヨン、キュブラ、アセテート、トリアセテートなどの再生又は半合成高分子などが挙げられる。高い殺菌効果が必要とする場合には成型体の表面積が大きい方が好ましく、その一つの方法として微細粒に成型することが考えられる。かかる観点から好ましい有機高分子体は繊維形態性高分子であつて、例えばナイロン6、ナイロン66、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポ

リアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらの共重合体などの合成高分子、レーヨン、キュブラ、アセテート、トリアセテートなどの再生又は半合成高分子が挙げられる。

本発明のゼオライト粒子含有高分子体は、かかるゼオライト系固体粒子と有機高分子体とからなるものであつて、該ゼオライト系固体粒子の少なくとも一部が殺菌作用を有する金属イオンを保持している。ゼオライト系固体粒子が全体中に占める割合は0.01～50重量%（無水ゼオライト換算）である。前記の下限値以下の場合には殺菌効果の点で不満足である。一方前記の上限値を越えても殺菌効果はほぼ不変である上に、高分子体の物性変化が大きくなり、高分子成型品としての用途が限定される。かかる観点からより好ましい含有量範囲は0.05～40重量%であり、さらに本発明の粒子含有高分子体を繊維化して用いる場合には、0.05～10重量%の範囲が好適である。

金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらず単に吸着あるいは付着したのでは殺菌効果およびその持続性が不充分である。金属イオンを保持させる方法として本発明者らは2つの方法が可能であることを見出した。第1の方法は殺菌力を有する金属-ゼオライトを有機高分子体に添加混合する方法であり、第2の方法はゼオライトを有機高分子体に添加混合し成型した後高分子成型体からイオン交換処理して、殺菌力を有する金属イオンを高分子体内のゼオライトに保持せしめる方法である。

まず本発明方法の第1の方法について説明する。この方法は殺菌力を有する金属-ゼオライトを利用するものであつて、該金属-ゼオライトは、前述の如く、イオン交換反応を利用して調製することが可能である。

本発明で定義した各種のゼオライトを本発明のA型ゼオライトに転換する場合を例にとり、通常A型ゼオライト転換に際しては硫酸

銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、この濃度は過大にならないよう注意する必要がある。例えばA-型またはX-型ゼオライト（ナトリウム-型）をイオン交換反応を利用してAP-ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が大であると（例えば：～2M $AgNO_3$ 使用時は）イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと交換すると同時にゼオライト固相中に銀の酸化物等が沈殿析出する。このために、ゼオライトの比表面積は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。また比表面積は、たとえ減少しなくても、銀酸化物の存在自体によつて殺菌力は低下する。かかる過剰銀のゼオライト相への析出を防止するためには銀溶液の酸度をより希釈状態例えば0.3M $AgNO_3$ 以下に保つことが必要である。もつとも安全なA型ゼオライトの酸度は0.1M以下である。かかる酸度のA型ゼオライトを使用した場合には得られるAP-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとはほぼ同等であり、殺菌力の効果が最適条件で発揮できる

ことが判つた。

次に本発明で定義したゼオライト類をCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銅塩の濃度によつては、前述のA型ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA-型またはX-型ゼオライト(ナトリウム型)をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、1MCuSO₄ 使用時は、Cu²⁺は固相のNa⁺と置換するが、これと同時にゼオライト固相中にCu₂(SO₄)(OH)₄のような塩基性沈殿が析出するためにゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰な銅のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銅塩の濃度をより希釈状態、例えば0.05M以下に保つことが好ましい。かかる濃度のCuSO₄ 溶液の使用時には得られるCu-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとはほぼ同等であり、殺菌効果が最適な状態で発揮できる利点があることが判つた。

A型ゼオライトならびにCu-ゼオライト

重量%以下であり、好ましい範囲は0.001~5重量%にある。一方本発明で使用する銅および亜鉛については金属-ゼオライト(無水ゼオライト基質)中に占める銅または亜鉛の量は5重量%以下であり、好ましい範囲は0.01~15重量%にある。銅、銅および亜鉛イオンを併用して利用することも可能であり、この場合は金属イオンの合計量は金属-ゼオライト(無水ゼオライト基質)に対し5重量%以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの組成比により左右されるが、およそ0.001~15重量%にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存しているも殺菌効果をさまたげることはないので、これらのイオンの共存又は共存は例示しつかえない。

次に、かかる金属ゼオライトを有機高分子体へ前記の含有量となる如く添加混合して本発明の組成物を得る。金属-ゼオライトに対する殺菌作用を有する金属イオン(A⁺等とする)及

への依拠に於いて、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、Zn-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が2~3Mの付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用するZn-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる。

上述のA型ゼオライト、Cu-ゼオライトおよびZn-ゼオライトへの転換に際してイオン交換反応をバッチ法で実施する際には上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材の浸漬処理を実施すればよい。ゼオライト素材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する際には吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属-ゼオライト(無水ゼオライト基質)中に占める金属の量は、銀については30

び組成物に対する金属-ゼオライトの量(Bwt%)はいずれも殺菌効果に関係し、Aが多ければBは少なくてよく、逆にAが少いとBを多くする必要がある。殺菌効果を有効に発揮せしめるためにはA×Bの値が銀-ゼオライトの場合は

0.01以上、銅または亜鉛-ゼオライトの場合は0.1以上となるように調整することが望ましい。添加混合の時期および方法は特に限定されるものではない。例えば原料モノマーに添加混合后重合する方法、反応中間体に添加混合する方法、重合終了時のポリマーに添加混合する方法、ポリマーベレットに添加混合して成型する方法、成型用ドープ例えば紡糸原液へ添加混合する方法などがある。以下では及び特許請求の範囲において簡単のために、これらの方法を単に「有機高分子体に添加混合する」と云う。これは用いる高分子体の性質、工程上の特徴などに依りて最良の方法を採用すればよい。通常、最良の添加混合する方法が好適である。しかし、良好な粒子の分散のためにモノマーに添加混

合するに占が好ましい場合もある。またゼオライトは高分子体に添加する前に要すれば乾燥処理を行う。乾燥条件は常圧又は減圧下100～500℃の範囲で適宜選べばよい。好ましい乾燥条件は減圧下100～550℃である。

次に、本発明方法の第2の方法について説明する。第2の方法はイオン交換処理の時期が異なるものの、基本的には第1の方法に準ずるところが多い。まず、上述で定製したゼオライトをイオン交換処理せずに高分子体へ添加混合する。ゼオライトの含有量範囲は第1の方法と同じである。添加混合の時期および方法は特に限定されるものではない。第1の方法と同様に高分子体の原料調製から成型迄の任意の段階で添加混合すればよい。また、ゼオライトを乾燥する必要があるならば、前述の方法に準ずればよい。第2の方法ではこうして得たゼオライト含有高分子体を成型体となした後イオン交換処理する。成型体の種類・形状は特に限定されるも

のではなく、例えばペレットなどの中間成型体でもよく、また最終製品の形となつてもよい。イオン交換効果を高めるためには比表面積の大きい成型体が好適である。従つて直径や厚みの小さな成型体が好ましく、例えば粒状体、フィルムあるいは膜など好適である。イオン交換処理の方法は基本的に前述したゼオライトのイオン交換処理の方法に準ずるものであつて、ゼオライト含有高分子成型体を、殺菌作用を有する金属の水溶性塩類の溶液で処理する。この場合、金属塩の濃度範囲は、 AgNO_3 の場合で0.3M以下好ましくは0.1M以下であり、 CuSO_4 の場合で0.05M以下が好ましい。 Ag 塩又は Cu 塩の濃度が余りに過大であると、銀化合物や銅の塩基性沈殿が析出し殺菌効果が低減する欠点がある。亜鉛塩の場合はかかる現象がみられないので2～3M付近の濃度で処理することができる。処理方式としてはバッチ式、連続式のいずれもが可能である。金属イオンの保持量を増やすためにはバッチ処理の回数を増大する

が連続式の場合は処理時間を長くすればよい。

第2の方法は高分子体内に閉じこめられたゼオライトがなおイオン交換能力を保持していること、そして適切なイオン交換処理によれば該ゼオライトに殺菌能力を有する金属イオンを保持せしめ得るという2つの発見に基づいている。高分子体内のゼオライトのどの程度の割合がイオン交換されるかは、各々の高分子体の性質に左右される。比較的親水性の低い高分子体の場合は水の浸透に伴ない金属イオンが内部迄浸透するので、高分子体内部のゼオライトもイオン交換される。しかし疎水性の高分子体であつても表面付近のゼオライトはかなりの割合でイオン交換されることが分つた。本発明の殺菌含有高分子体の殺菌力は主として成型体の表面付近の金属イオンに依存すると考えられるので、表面付近のゼオライトのみが殺菌性金属イオンを保持していても何ら問題はないばかりか、殺菌性金属イオンの利用率という観点からは効率的な方法である。いずれの場合にあつても、ゼオ

ライトの総量(無水ゼオライト基準)に対する殺菌作用を有する金属の割合は、銀については30重量%以下でよく、好ましい範囲は0.001～5重量%である。一方、銅または亜鉛の場合は35%以下であつて、好ましい範囲は0.01～15重量%である。銀、銅および亜鉛イオンを併用して利用する場合には、金属イオンの合計量は0.001～15重量%の範囲が好ましい。また、他の金属イオンの残存または共存は何らさしつかえない。

ゼオライト粒子含有高分子体中のゼオライトの含有量(Bwt%)と、イオン交換処理によりゼオライトに保持される金属イオンの金属-ゼオライトに対する量(Awt%)とは、第1の方法で述べたのと同様に殺菌効果の大きさに関係し、Bが多い場合はAは少なくてよく、逆にBが少ない場合はAを多くする必要がある。A×Bの値は銀の場合で0.01以上、銅または亜鉛の場合で0.1以上となるように調整することが望ましい。

本発明のゼオライト粒子含有高分子体は金属ゼオライト以外の第3成分を含有していてもよい。例えば重合触媒、安定剤、脱消剤、増白剤、有機又は無機の顔料、無機フィラー及び各種可塑剤などである。さらに、第3成分として液体又は有機溶剤を含有していてもよい。また本発明のゼオライト粒子含有高分子体を成型体として利用する場合、その形状・大きさ等は特に限定するものではない。金属-ゼオライトの成型体内での分布のさせ方も適宜工夫すればよいが、前述したように本発明のゼオライト粒子含有高分子体の殺菌力は主として成型体の表面付近の金属イオンの量に左右されると考えられることから、第1の方法における金属-ゼオライト、または第2の方法におけるゼオライトを、成型体の外表付近に集中して含有させることは有効な方法である。例えば多層構造としてその外層に本発明のゼオライトを含有せしめる方法がある。繊維の場合には公知のコンジュゲート紡糸技術を利用して芯-さや型断面系のさや成分に

液体や、水中で使用する時でも Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} がゼオライト母体中に安定に長期間保持され、殺菌力が長期間持続されることを意味している。

加えて、本発明の如く限定したゼオライトは、その交換容量が大きく、殺菌力を有する Ag 、 Cu および Zn の保持量を大きくしうる利点がある。また本発明のゼオライト粒子含有高分子体の使用目的に応じて、ゼオライト固体粒子に含有させる Ag 、 Cu および Zn 量の調節が容易にイオン交換で行なえる利点がある。

また本発明で定義したゼオライトは高分子体の物性を劣化させることがなく、高分子体の種類を広く選択できる。

そして本発明のゼオライト粒子含有高分子体は高分子体を主体としているため、様々な形状、大きさに成型することが可能である。例えば粒状体、フィルム、繊維、各種容器、パイプその他の任意の成型体が可能であつて、殺菌力を必要とする用途に極めて広範囲に利用することができる。また、本発明のゼオライト粒子含有高分

子ゼオライトを含有させる方法がある。

本発明で定義したゼオライトと、銀、銅、亜鉛の抗菌性金属イオンとの結合力は、活性炭やアルミナ等の吸着物質に単に物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従つてかかる金属ゼオライトを含有する高分子体の強力な殺菌能力と、その長時間持続性は本発明の特徴的利点として特記すべきものである。本発明の如く限定したゼオライトは、殺菌力を有する Ag 、 Cu および Zn との反応性が大きい利点がある。例えば A-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、チヤバサイト中のイオン交換可能な金属イオン (Na^+) は容易に Ag^+ 、 Cu^{2+} または Zn^{2+} とイオン交換を行なつて、ゼオライトの母体中に殺菌金属イオンを保持し、且つその保持能が高い。また本発明の如く限定したゼオライトは、 Ag^+ 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} に対する選択吸着性が大きい利点がある。かかる効果は本発明のゼオライト粒子含有高分子体を殺菌目的で種々の金属イオンを含有する

子体を液体で溶解又は分散させることにより流動性を付与すれば、抗菌性のペイントやコーティング剤、あるいはタイル用目地剤等に広く応用可能である。

また、本発明のゼオライト粒子含有高分子体はゼオライト本来の機能をも合わせ持つていたので、抗菌性とゼオライト本来機能とを合わせて利用することが可能である。例えばゼオライトの本来機能の吸湿・吸着効果と抗菌効果の相乗効果を利用することができる。

さらに他の機能性物質を含有させて、上記効果と他の機能との相乗機能を発揮せしめることも可能である。他の機能性物質としては活性炭、シリカゲルなどがある。活性炭の場合は脱臭・吸着効果が、シリカゲルの場合は吸湿効果が増強される。

また、本発明のゼオライト粒子含有高分子体からなる成型体は、同種及び異種の成型体と混合、或いは複合して使用することができる。例えば繊維の場合であれば金属-ゼオライトを

有しない繊維と混紡、混織したりあるいは交織・交編することにより、風合や機能を広く変更した抗菌性繊維構造物とすることが可能である。

本発明において殺菌力を有する金属イオンはゼオライトを担体として高分子体内に分散保持されるので、金属そのものを利用する方法に比べ金属イオンが広く分布していることになり殺菌効果が大いという特徴を有している。しかも、前述の如く金属イオンがゼオライトに長期間安定に保持されるので、殺菌効果の長期持続性に優れている。

次に本発明の実施例について述べるが、本発明はその趣旨を越えぬ限り本実施例に限定されるものではない。実施例中殺菌効果の評価は以下の試験方法によつて行つた。

(1) 抗菌力の評価試験方法

ディスク法による抗菌力試験を行なつた。

すなわちゼオライト粒子含有高分子体の成型体を直径20mmのディスクに切断し、被験ディスクとした。被検菌としては細菌類で

は *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* を用い、真菌類では *Candida albicans* を用いた。培地は細菌類については Mueller Hinton 培地を、また真菌類についてはサブロー培地を使用した。被検菌は生理食塩水に 10^8 個/ml 浮遊させ、培地に0.1ml コンラージ棒で分散させた。次に被験ディスクをその上に張りつけた。

抗菌力の判定に際して、細菌類の場合は37℃で18時間保持して培養後、阻止帯形成の有無を観察し、一方真菌類の場合は30℃で1週間保持して培養後阻止帯の有無を観察した。

(2) 真菌の死滅率の測定方法

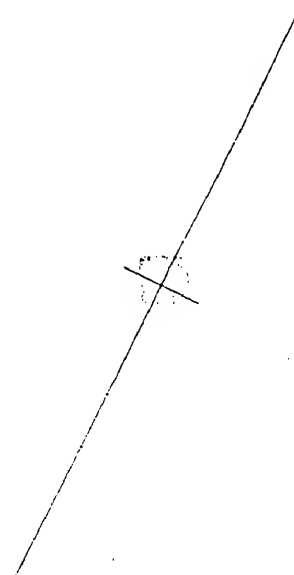
Aspergillus flavus の孢子懸濁液 (10^6 個/ml) にゼオライト粒子含有高分子体の成型体を浸漬して、30℃で24時間作用させた。次にサンプリング、希釈してサブロー寒天培地に分散させ、30℃で24時間保持した。次に生存個数を測定して死滅率を算出した。

2. 考実施例1

本発明の実施例で使用する未転換の天然及び合成ゼオライト粒子を第1表に示した。各ゼオライトは粗原料を粉砕・分級して所望の粒子径を得た。第1表のA型ゼオライトを α_1 、X型ゼオライトを α_2 、Y型ゼオライトを α_3 、天然モルデナイト1を α_4 、天然モルデナイト2を α_5 、天然サバライトを α_6 と略記する。これらのゼオライトの粒子径、含有率、比表面積は第1表の通りであつた。

次に第1表の各種ゼオライトの微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に1/10M硝酸銀水溶液50.0mlを加えて得られた混合物を室温にて5時間攪拌下に保持してイオン交換を行なつた。かかるイオン交換法により得られた銀-ゼオライトを所置した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。次に水洗済みの銀-ゼオライトを100～105℃で乾燥してから粉砕して銀-ゼオライトの微粉末を得た。得られた銀-ゼオライト乾燥品の銀含有率及び比表面積は第2

表の如くであつた。



第 1 表

略 称	名 称	組 成 ・ 内 容	粒 子 径	100℃乾燥品 含水率(wt%)	比表面積 (m^2/g)
Z ₁	A型ゼオライト	$0.94Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.92SiO_2 \cdot xH_2O$	平均 1.1 μ	16.0	664
Z ₂	Y-型ゼオライト	$0.99Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.55SiO_2 \cdot xH_2O$	平均 1.6 μ	19.8	838
Z ₃	Y-型ゼオライト	$1.14Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.90SiO_2 \cdot xH_2O$	平均 0.6 μ	12.7	908
Z ₄	天然モルデナイト 1	新東北化学工業(株)の商品 $SiO_2/Al_2O_3=9.8$	平均 2.0 μ	6.7	341
Z ₅	天然モルデナイト 2	Anacorda Minerals Company (U.S.A.)の 商品名 2020A	200 mesh より 細かい微粉末	6.8	186
Z ₆	天然チャバサイト	同 上 商品名 5050L	"	10.9	498

銅-ゼオライト転換品のうち、銅-A型ゼオライトをZ₇、銅-X型ゼオライトをZ₈、銅-Y型ゼオライトをZ₉、銅-天然モルデナイト1をZ₁₀、銅-天然モルデナイト2をZ₁₁、銅-天然チャバサイトをZ₁₂と略記する。

参考実施例2

第1表の各種ゼオライトの中から4種類の合成または天然ゼオライトの微粉末乾燥品各250gを採取し、各々に $1/20$ M 硫酸銅水溶液1ℓを加えた。得られた混合物を室温で攪拌下に5時間保持した。かかるイオン交換法により得られた銅-ゼオライトは吸引が過後硫酸イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済みの銅-ゼオライトを100～105℃で乾燥した後粉末して微粉末の銅-ゼオライト転換品を得た。

上述の方法で得られた銅-ゼオライト転換品の銅含有量及び比表面積を第2表に示した。銅-ゼオライト転換品のうち、銅-A型ゼオライトをZ₁₃、銅-Y型ゼオライトをZ₁₄、銅-天然モルデナイト1をZ₁₅、銅-天然チャバサイトをZ₁₆

と略記する。

参考実施例3

第1表のA-型ゼオライト(Z₁)の乾燥品250gを採取し、これに2M塩化亜鉛溶液1ℓを加えて得られた混合物を60℃付近にて攪拌下に3時間20分保持した。かかるイオン交換により得られた亜鉛-ゼオライトを遠心分離により分離した。次に前記同様の処理を繰返した。本調製方法ではかかるパッチ法による処理を4回実施した。最終的に得られた転換品を水洗して過剰の亜鉛イオンを除去した。

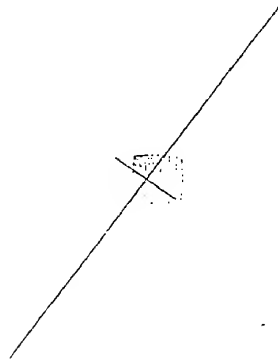
次に亜鉛転換物を100℃付近にて乾燥後、粉末して亜鉛-A型ゼオライトの微粉末を得た。

また、第1表のX-型ゼオライト(Z₂)および天然モルデナイト2(Z₅)の微粉末乾燥品250gを採取し、各々に $1/20$ M 硫酸亜鉛溶液1ℓを加えて得られた混合物を室温にて5時間攪拌下に保持してイオン交換を行なった。得られた亜鉛-ゼオライトは吸引が過後硫酸イオンがなくなるまで水洗された。次に水洗済み亜鉛

ゼオライトを100～105℃で乾燥してから粉砕して亜鉛-ゼオライトの微粉末を得た。

上述の方法で得られた3種類の亜鉛-ゼオライト転換品の組成、含有量及び比表面積を第2表に示した。

亜鉛-ゼオライト転換品のうち、亜鉛-A型ゼオライトをZ₇、亜鉛-X型ゼオライトをZ₈、亜鉛-天然モルデナイト2をZ₁₀と略記する。



第 2 表

略 称	名 称	粒 子 径	100℃乾燥 品の 含水率(%)	金 属		比 表 面 積 (m ² /g)
				種 類	含有量(%) (無水ゼオラ イト基準)	
Z ₇	鉛 - A型ゼオライト	平均 1.1 μ	12.1	Ag	2.39	629
Z ₈	鉛 - X型ゼオライト	平均 1.6 μ	14.0	Ag	2.44	851
Z ₉	鉛 - Y型ゼオライト	平均 0.6 μ	12.5	Ag	2.03	875
Z ₁₀	鉛 - 天然モルデナイト1	平均 2.0 μ	5.0	Ag	1.20	329
Z ₁₁	鉛 - 天然モルデナイト2	200 meshより 細かい粉末	6.2	Ag	0.25	174
Z ₁₂	鉛 - 天然チヤバサイト	同 上	11.1	Ag	0.19	474
Z ₁₃	銅 - A型ゼオライト	平均 1.1 μ	13.2	Cu	0.73	649
Z ₁₄	銅 - Y型ゼオライト	平均 1.6 μ	11.6	Cu	1.37	903
Z ₁₅	銅 - 天然モルデナイト1	平均 2.0 μ	6.5	Cu	0.31	337
Z ₁₆	銅 - 天然チヤバサイト	200 meshより 細かい粉末	11.4	Cu	0.11	506
Z ₁₇	亜鉛-A型ゼオライト	平均 1.1 μ	12.0	Zn	12.9	460
Z ₁₈	亜鉛-X型ゼオライト	平均 1.6 μ	13.4	Zn	0.82	826
Z ₁₉	亜鉛-天然モルデナイト2	200 meshより 細かい粉末	6.4	Zn	0.85	171

実施例 1

第2表に示した銀-A型ゼオライト(Z₇)、銀-X型ゼオライト(Z₈)、銀-Y型ゼオライト(Z₉)、又は銀-天然モルデナイト1(Z₁₀)を減圧下200℃で7時間乾燥した。次いでこれを、9.5%硫酸で測定した相対粘度(η_{rel})2.5の6ナイロン乾燥チップに各々2重量%の濃度となるように添加混合し、常法に従い溶融紡糸后延伸して120デニール/4フィラメントの4種類の延伸糸を得た。次に該延伸糸を簡易精練した後各々の殺菌効果の評価を行った。さらに抗菌力の持続性を見るため該簡編布をJIS L-0217(105法)に準じて洗滌し、これを50回繰返し其後抗菌力の評価を行った。但し、本試験に際してはCandida albicansを被検菌として使用した。

第3表に抗菌力の評価結果を、第4表に真菌の死滅率を、第5表に抗菌力の持続性の評価結果を示す。

第3表 (抗菌力の評価)

被検菌の種類 \ ナイロンへ添加したゼオライトの略称	Z ₇	Z ₈	Z ₉	Z ₁₀
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	+	+	+
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	-	-	+
<i>Candida albicans</i>	+	+	+	+

第4表 (真菌の死滅率)

被検菌 \ ナイロンへ添加したゼオライトの略称	Z ₇	Z ₈	Z ₉	Z ₁₀
<i>Aspergillus flavus</i>	100%	95%	95%	100%

第5表 (抗菌力の持続性の評価)

被検菌 \ ナイロンへ添加したゼオライトの略称	Z ₇	Z ₈	Z ₉	Z ₁₀
<i>Candida albicans</i>	+	+	+	+

第3表で明らかなように、本発明のゼオライト粒子含有高分子体は表記3種以上の被検菌に対し殺菌効果を有している。また第4表で明らかなように、*Aspergillus flavus*に対する殺菌力は95%以上である。更に、第5表で明らかなように、50回繰返し後にも抗菌力が持続していることが確認された。

比較例 1

第1表に示した銀非結晶のゼオライトZ₁、Z₂、Z₃、またはZ₄の微粉末乾燥品を、実施例1と同様にナイロンに各々添加混合紡糸して120デニール/4フィラメントの延伸糸4種類を得た。次いで該延伸糸同程度の抗菌力の評価と真菌の

死滅率の試験を、実施例1と同様の方法及び被検菌により行ったところ、いずれも阻止帯は形成されず、死滅率は0%であり効果は認められなかった。

実施例 2

第2表に示した銅-A型ゼオライト(Z₁₃)、銅-Y型ゼオライト(Z₁₄)又は銅-天然モルデナイト1(Z₁₅)を減圧下200℃で7時間乾燥した。次いでこれをフェノール/四塩化エタン(6:4)混合溶剤中で測定した極限粘度[η]0.640のポリエチレンテレフタレート乾燥チップに各々10重量%の濃度となるように添加して270℃で溶融混合後ガット状に押出して冷却・固結し、A種類のマスターチップを得た。次いで該マスターチップ及びゼオライト未添加のポリエチレンテレフタレートチップを水分率6.6%で乾燥後、1対2の割合で供給して複合紡糸・延伸し、第1図に示すような断面形状の50デニール/5フィラメントの複合糸3種類を得た。第1図においてAはポリイミド添加

ポリエステル成分であり、Bはゼオライト系添加ポリエステル成分である。

次いで該複合糸と金網ゼオライトを含有しない通常のポリエチレンテレフタレートの50デニール/36フィラメントの延伸糸とを2本合糸して筒編みし筒織した後、*Escherichia coli*に対する抗菌力の評価試験を行つた結果、いずれも阻止帯が形成され、殺菌効果が確認できた。比較例2

第1表に示した銅系転換のゼオライトZ₁、Z₃およびZ₄の微粉末乾燥品を実施例2と同様にポリエチレンテレフタレートに添加混合した後複合紡糸して50デニール/5フィラメントの複合糸を得た。該複合糸筒編みの抗菌力を実施例2と同様に評価したところ、いずれも阻止帯は形成されず効果は認められなかった。

比較例3

第1表のA型ゼオライト(Z₁)微粉末乾燥品250gを採取し、1M硫酸銅水溶液1ℓを加えた。これを室温で攪拌下に5時間保持した。

対し各々5重量%の濃度となるように添加混合し、常法に従い湿式紡糸し延伸後切断して、3デニール×51mmの2種類のアクリルステーブルを得た。次に該ステーブルを常法により紡績して30番単糸とした後、各々筒編みし筒織して、殺菌効果の評価を真菌の死滅率測定で行つた。結果を第6表に示す。

第6表 (真菌の死滅率)

被検菌	アクリルへ添加したゼオライトの略称	
	Z ₁₇	Z ₁₈
<i>Aspergillus flavus</i>	80%	55%

第6表から明らかなように、本発明の亜鉛-ゼオライトを添加したアクリル繊維は相当の殺菌効果を有することが認められた。

比較例4

第1表に示した亜鉛系転換のゼオライトZ₁

斯くして得られた銅-A型ゼオライトを吸引ろ過後硫酸イオンがなくなるまで水洗し、100～105℃で乾燥、粉碎して微粉末銅-A型ゼオライトを得た。得られた銅-A型ゼオライト転換品にはCu₂(SO₄)(OH)₂が析出混入していた。

かかる銅-A型ゼオライト転換品を実施例2と同様にポリエステルに添加混合・複合紡糸して50デニール/5フィラメントの複合糸を得た。該複合糸の抗菌力を実施例2と同様に評価したところ、阻止帯は形成されず効果は認められなかった。

実施例3

第2表に示した亜鉛-A型ゼオライト(Z₁₇)又は亜鉛-X型ゼオライト(Z₁₈)を減圧下200℃で7時間乾燥した。次いで第1成分がアクリロニトリル、第2成分がメチルアクリレート10重量%、第3成分がアクリルスルホン酸ソーダ1重量%からなるアクリル系ポリマーの25重量% DMF 溶液に、該ゼオライトがポリマーに

又はZ₂の微粉末乾燥品を実施例3と同様にアクリルポリマーに添加混合した後紡糸して3デニール×51mmのステーブルを得、さらに紡績して30番単糸とした。該紡績糸筒編みの抗菌性を実施例3と同様に評価したところ、いずれも真菌に対する死滅率が0%であり、効果は認められなかった。

実施例4

第2表に示した銀-A型ゼオライト(Z₇)、銀-天然モルデナイト2(Z₁₁)、銀-天然チャバサイト(Z₁₂)、銅-天然チャバサイト(Z₁₆)又は亜鉛-天然モルデナイト2(Z₁₉)を減圧下200℃で7時間乾燥した。次いで、フェノール/四塩化エタン(6:4)混合溶剤中で測定した極限粘度[η]1.10のポリブチレンテレフタレート(以下PBTと略記する)乾燥粉末に各金銀-ゼオライトを種々の濃度に添加混合し、240℃で溶融射出して直径20mm、厚さ3mmの円形ディスクに成型した。添加量が50重量%を越えたものは溶融時の流動性が不良で外観の不均

一な成型品となつた。添加量が50重量%以下であればかかる問題が少く、さらに添加量が40重量%以下ではバラツキの少ない安定した物性のものが得られた。次に、得られたディスクの殺菌効果を真菌の死滅率により評価した結果を第7表に示す。

第7表 (真菌の死滅率)

*印は抗能力なしと判定

用いた ゼオライトの 略称及び金属含有量 (重量%)	ゼオライトの添加量 (重量%)			30	3	0.3	0.03
	Zeolite	Ag	重量%				
Z ₇	Ag	2.39		100	100	92	45
Z ₁₁	Ag	0.25		100	88	71	5*
Z ₁₂	Ag	0.19		100	87	74	4*
Z ₁₆	Cu	0.11		90	58	7*	0*
Z ₁₉	Zn	0.85		80	62	50	3*

を採取し、1/500 M 硝酸銀水溶液100ccに浸漬して室温で攪拌下に20時間保持してイオン交換を行なつた。処理後の筒細布を充分水洗し乾燥した後、銀含有量の測定及び抗能力の評価試験を行なつた。結果を第8表に示す。

第8表

ナイロンに添加した ゼオライトの 略称		Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
項 目					
銀含有量（添加ゼオライトの総 量に対する重量%）		3.20	2.92	2.48	1.83
抗 菌 力 の 評 価	<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	-
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	+	+	+
	<i>Staphylococcus aureus</i>	+	+	+	+
	<i>Candida albicans</i>	+	+	+	+

第8表から明らかなように、本発明のゼオライト粒子含有高分子体は第2の方法により製造

特開昭59-133235(13)

ゼオライトの金属含有量と金属ゼオライトの添加量の両者に依存して一定量以上の金属イオン濃度が必要であることが分る。本文記載の必要量を満たした本発明のゼオライト粒子含有高分子体は良好な抗能力を有している。

実施例5

第1表に示した未転換のA-型ゼオライト(Z₁)、X-型ゼオライト(Z₂)、Y-型ゼオライト(Z₃)又は天然モルデナイト1.(Z₄)を減圧下200℃で7時間乾燥した。次いでこれを7col 2.3の6ナイロン乾燥チップに各々0.5重量%の濃度となるように添加混合した後、複合紡糸機の片側に供給し、ゼオライト未添加の6ナイロン乾燥チップを他方の側へ供給して両者を1:1の割合で複合紡糸・延伸し、第2図に示すような断面形状の100デニール/24フィラメントの複合糸4種類を得た。第2図においてCはゼオライト添加ナイロン成分であり、Dはゼオライト未添加ナイロン成分である。

次いで該延伸糸を筒細みし精練した後109

することが可能であり、かつ良好な殺菌効果を有している。

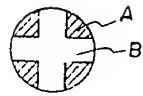
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明に従う紡糸延伸された高分子体の断面形状の例を示す。

代理人 江崎光好
代理人 江崎光史
同上 松井亮夫



第 1 図



第 2 図

